

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195237

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) IntCl⁵

識別記号

F I

C 0 8 L 7/00

C 0 8 L 7/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

3/06

3/06

5/41

5/41

C 0 8 L 9/00

C 0 8 L 9/00

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-1965

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月9日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 藤木 寛治

東京都小平市小川東町3-5-5-838

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外3名)

(54) 【発明の名称】 接着性ゴム組成物

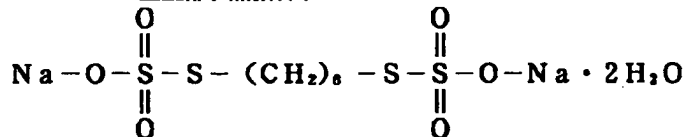
(57) 【要約】

【課題】 ゴムの耐熱老化性および接着性を共に改善する。

【解決手段】 天然ゴム50重量%以上と残部合成ゴムとよりなるゴム成分100重量部に対して、1, 6-ヘキサメチレンジチオ硫酸ナトリウム・二水和物0.3~5.0重量部、無機含水塩0.1~7.0重量部、および硫黄2.0~8.0重量部を配合したゴム組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 天然ゴム50重量%以上と残部合成ゴムとよりなるゴム成分100重量部に対して、〔化1〕の化学式で示される1, 6-ヘキサメチレン-ジチオ硫酸ナトリウム・二水和物0.3~5.0重量部、無機含水*



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性ゴム組成物に関し、特に、黄銅メッキを施したスチールコードとの接着に適した接着性ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車タイヤ、コンベヤベルト等の性能を向上させるため、一般に、スチールコードを補強材として使用している。かかるスチールコードには、その補強効果つまりゴムとの接着力を高めるため、黄銅メッキを施している。一方、ゴム組成物には、ゴムとスチールコードとの接着力を高めるため、接着促進剤として、有機酸コバルト塩等を配合している。

【0003】有機酸コバルト塩は、黄銅メッキ-ゴム接着系において、その接着界面層にCu_xSの生成を促進する作用を有しているため、加硫直後の接着力は高いものの、加硫後のタイヤ走行によって発生する熱により、Cu_xSのさらなる生成を促進するため、接着界面層の肥大化を助長し、凝集破壊を起こし、その接着力は徐々に低下する。さらに、コバルトはゴム物性、特に、耐熱老化性には好ましくない特性を有する。よって、有機酸コバルト塩を用いた接着性ゴム組成物は、タイヤの耐久性向上に好ましくない。

*塩0.1~7.0重量部、および硫黄2.0~8.0重量部を配合してなることを特徴とする接着性ゴム組成物。

【化1】

※【0004】また、有機酸コバルト塩に代えて、亜鉛、ニッケル等の他の有機酸塩を配合した場合には、加硫直後の接着力が劣り、コバルトに代わる金属の有機酸塩は実用化に至っていない。さらに、今日、タイヤの耐久性に対する要求レベルは、益々高くなっている。

【0005】

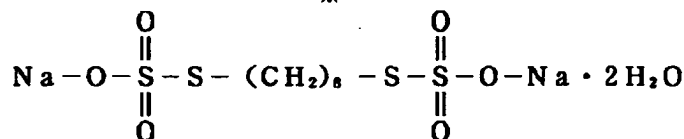
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、ゴム物性が耐熱老化性に優れ、しかも安定した接着力を有する接着性ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の接着性ゴム組成物は以下の構成とする。すなわち、天然ゴム50重量%以上と残部合成ゴムとよりなるゴム成分100重量部に対して、〔化2〕の化学式で示される1, 6-ヘキサメチレン-ジチオ硫酸ナトリウム・二水和物（以下、HTSという。）0.3~5.0重量部、好ましくは、1.0~3.0重量部、無機含水塩0.1~7.0重量部、好ましくは、0.5~2.0重量部、および硫黄2.0~8.0重量部を配合してなることを特徴とする。

【0007】

【化2】



【0008】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明では、ゴム成分のうち、天然ゴムを50重量%以上含有することを規定するが、50重量%未満では、接着特性およびゴム破壊特性の低下を招き好ましくないからである。また、ゴム成分の残部をなす合成ゴムとしては、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、好ましくは、臭素化ブチルゴム、パラメチルスチレン基を有するブチルゴム（具体的には、イソブチレンとp-ハロゲン化メチルスチレンとの共重合体等）、エチレン・プロピレン・ジエンゴム、イソプレンゴム等が挙げられ

★る。

40 【0009】SBRの場合、ビニル含有量が35~85重量%であり、かつスチレン含有量が30重量%以下である、溶液重合スチレン・ブタジエンゴムであると好ましいが、これは、溶液重合SBRのビニル含有量が35重量%未満では、ゴムの耐熱老化性が改良できず、85重量%超過では、ゴムの破壊特性が低下し、また、スチレン含有量が30重量%超過では、接着性が低下するからである。

【0010】また、HTSは、硫黄架橋と比較して、熱的に安定な架橋構造を与えるため、耐熱架橋剤として知られている。このHTSは、接着の際には、熱により、

ラジカル開裂し、 $\cdot S-(CH_2)_6-S\cdot$ を発生させ、金属の表面およびポリマー中の二重結合と反応すると考えられている。また、配合量は、ゴム成分100重量部に対して、HTSが0.3~5.0重量部必要で、0.3重量部未満では、その効果が少なく、5.0重量部超過では、加硫後のゴム中に未反応のまま残存する量が増えるため、HTSの特徴である安定な架橋形態を生成して、耐熱老化性を高めるという効果が損なわれる。同様の理由で、HTSは、好ましくは、1.0~3.0重量部である。さらに、HTSは、水分を捕捉する作用があるため、含水塩と組み合わせた場合、ゴム練り中あるいは加硫中に含水塩から放出された水をより効果的に捕捉することができる。

【0011】また、接着力を発現させる Cu, S の生成には、水分の影響が大きく、水分が少ないと Cu, S の生成は著しく遅くなるため、接着力の確保には、ある程度の水分が必要であり、ゴム練り中に、あるいは、加硫中に、無機含水塩から放出される水により、それを補い、接着力を安定化させる。この目的のためには、ゴム成分100重量部に対して、無機含水塩が0.1~7.0重量部必要で、0.1重量部未満では、その効果が少なく、7.0重量部超過では、水分率が過剰となり、接着力が低下する。同様の理由で、無機含水塩は、好ましくは、0.5~2.0重量部である。

【0012】本発明に好適に使用される無機含水塩としては、 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $NaSO_4 \cdot 10H_2O$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 、 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 、 $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $Li_3PO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $Ni_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$ 、 $Mn_4(P_2O_7)_3 \cdot 14H_2O$ 、 $CoCO_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NiCO_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 、 $Nd_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ 、 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ 、 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 等が挙げられる。

【0013】このような無機含水塩を配合した場合、含まれる H_2O が放出されることで、含水率の比較的低い合成ゴムを配合したり、空気が乾燥する冬季にあっても、水分を確保することができ、接着力の低下を回避することができる。さらに、ホウ素は、防錆効果を有するため、無機含水塩として、ホウ素を含有する塩を使用した場合には、蒸気老化処理後の接着力が低下しないので、この点においても有利である。

【0014】また、ゴム成分100重量部に対して、硫黄が2重量部未満では、接着力発現の元となる Cu, S

の生成に十分な硫黄を供給できず、接着力が低下し、8重量部超過では、 Cu, S が過剰に生成するため、肥大化した Cu, S の凝集破壊が起こり、接着力が低下する。また、ゴム物性の耐熱老化性も低下する。

【0015】さらに、本発明では、上記成分の他に、ゴム業界で通常使用される配合剤を適宜配合することができる。具体的には、ゴム成分100重量部に対して、亜鉛華を2~10重量部、加硫促進剤を0.3~2重量部、カーボンブラックを30~70重量部、および接着促進剤を0.25~3重量部等であり、これは、ゴム成分100重量部に対して、亜鉛華が2重量部未満では、ゴム弾性率が十分に得られず、10重量部超過では、接着が低下し、加硫促進剤が0.3重量部未満では、十分なゴム弾性率が得られず、2重量部超過では、接着性が低下し、カーボンブラックが30重量部未満では、十分なゴム弾性率が得られず、70重量部超過では、破壊特性が低下し、接着促進剤が0.25重量部未満では、効果が得られず、3重量部超過では耐熱老化性が劣るからである。また、スチールコードの黄銅メッキ中の Cu 含有率が75重量%以下、好ましくは55~70重量%で、良好で安定な接着が得られる。

【0016】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例に基づいて説明する。表1記載の配合に従い、ゴム組成物を調製し、下記の方法により試験し、結果を同じく表1中に記載する。

【0017】(1) 耐熱老化性

耐熱老化性の指標として、JIS K 6301に準拠して、加硫直後および熱老化処理後の引張強さ

(T_B)、伸び(E_B)および引張応力(M_{300})をそれぞれ測定し、指数表示した。また、保持率は、加硫直後の値に対する熱老化処理後の値を百分率でそれぞれ示し、100%に近い程、物性の変化が少なく良好であることを示す。

(ア) 加硫直後とは、加硫後、室温に戻ったときをいう。

(イ) 熱老化処理後とは、160℃×20分間加硫したゴム組成物からなる試験サンプルを100℃の雰囲気下で48時間老化させた後の状態をいう。

【0018】(2) 接着性

黄銅メッキ(Cu :63重量%、 Zn :37重量%)したスチールコード(1×5構造、素線径0.25mm)を12.5mm間隔で平行に並べ、該スチールコードを両側からゴム組成物でコーティングしてサンプルを作製した。これについて、それぞれ、下記の(ア)~(エ)に従い、ASTM-D-2229に準拠してスチールコードを引き抜き、その時の引き抜き力を測定し、指数表示した。数値が大きい程接着力が大きく、良好であることを示す。

(ア) 初期加硫とは、160℃×10分間の加硫処理を

いう。

(イ) 通常加硫とは、160℃×20分間の加硫処理をいう。

(ウ) 熱老化処理後とは、通常加硫後の加硫サンプルを、100℃×10日間処理した後をいう。

* (エ) 蒸気老化処理後とは、通常加硫後の加硫サンプルを、95%のスチーム×70℃×10日間処理した後をいう。

【0019】

* 【表1】

		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	実施例 4	比較例 3	比較例 4	実施例 5	比較例 5	比較例 6	実施例 6	比較例 7	実施例 7	実施例 8
配 合 (重量部)	NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	70	70
	IR-SBR														30	30
	C/B	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	老化防止剤 **	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ナフテン酸コバルト HTS **	1		2	2	2	2	2	2	2	2	0.2	4	7	2	2
	Na ₂ P ₂ O ₇ ・10H ₂ O		1			0.05	2	8	1	1	1	1	1	1	1	1
	Na ₂ SiO ₃ ・9H ₂ O			1												
	Na ₂ B ₄ O ₇ ・10H ₂ O				1											
	加硫促進剤 **	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硫黄	5	4	4	4	4	4	4	1	6	10	4	4	4	4	4
耐 熱 老 化 性	加硫直後の E ₂	100**	90	93	96	90	90	85	150	88	80	100	85	80	80	90
	熱老化処理後の E ₂	60	63	66	66	63	63	58	114	60	42	60	57	51	62	68
	E ₂ の保持率 (%)	60	70	71	69	70	70	68	76	68	53	60	67	64	68	77
	加硫直後の T ₂	100**	96	100	100	95	96	90	112	92	82	98	95	90	95	90
	熱老化処理後の T ₂	76	81	81	76	80	81	76	99	76	61	74	74	76	80	90
	T ₂ の保持率 (%)	76	85	81	76	84	84	84	88	83	74	76	78	84	84	100
接 着 性	加硫直後の M ₁₀₀	100**	102	96	94	100	105	100	40	107	125	97	110	125	102	100
	熱老化処理後の M ₁₀₀	138	138	124	124	135	138	138	47	145	179	131	152	175	138	131
	M ₁₀₀ の保持率 (%)	138	135	129	132	135	131	138	117	135	144	135	138	140	135	131
	初期加硫後の接着力	70	70	70	55	40	75	70	15	75	90	40	70	65	70	70
接 着 性	通常加硫後の接着力	100**	100	100	100	100	100	80	30	100	95	100	100	90	100	100
	熱老化処理後の接着力	40	70	60	60	60	60	80	20	70	50	50	60	40	70	65
	蒸気老化処理後の接着力	55	65	65	95	55	60	45	20	65	55	55	65	50	65	65

* 1) N-(1,3-ジメチル-ブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (大内新興化学工業株式会社製 ノクラック6C)

* 2) フレキシス社製デュラリンク HTS

* 3) N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (大内新興化学工業株式会社製 ノクセラ-DZ)

* 4) コントロール

【0020】以上の結果より、各実施例は、各比較例に較べて、ゴム物性の変化が少なく、耐熱老化性に優れると共に、接着力の低下も少ないことがわかる。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、HTSと無機含水塩とを組み合わせることにより、従来の有機コバルト酸※

※塩の問題点であったゴム物性の劣化および接着の劣化を共に改善することができる。従って、特に、スチールコードを補強材としたタイヤやコンベヤベルト等のゴム物品に本発明の接着性ゴム組成物を適用した場合、これらのゴム物品の耐久性を大幅に向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 107/00

C 0 9 J 107/00

DERWENT-ACC-NO: 1998-462958

DERWENT-WEEK: 199840

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive rubber composition for tyres and belt conveyors
having steel cord as reinforcement - comprises natural rubber, synthetic rubber, sodium-1,6-hexa:methylene-di:thiosulphate di:hydrate, inorganic hydrate and sulphur

PRIORITY-DATA: 1997JP-0001965 (January 9, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 10195237 A	July 28, 1998	N/A
004 C08L 007/00		

INT-CL (IPC): C08K003/00, C08K003/06 , C08K005/41 , C08L007/00 , C08L009/00 , C09J107/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10195237A

BASIC-ABSTRACT:

An adhesive rubber compsn. (X) comprises: (A) 100 pts.wt. of a rubber component comprising more than 50 wt.% natural rubber (NR) and the residual of a synthetic rubber, (B) 0.3-5.0 pts.wt. of Na-1,6-hexamethylene-dithiosulphate dihydrate (HTS), (C) 0.1-7.0 pts.wt. of an inorganic hydrate, and (D) 2.0-8.0 pts.wt. of S.

USE - (X) is used for tyres and belt conveyers having steel cord as a reinforcement.

ADVANTAGE - (X) gives high adhesivity and durability to rubber parts.